

51

Int. Cl. 2:

C 09 J 3/14

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 25 23 617 A 1

11

# Offenlegungsschrift 25 23 617

21

Aktenzeichen:

P 25 23 617.3

72

Anmeldetag:

28. 5. 75

43

Offenlegungstag:

16. 12. 76

30

Unionspriorität:

32

33

31

54

Bezeichnung:

Haftkleber

61

Zusatz zu:

P 23 29 035.9

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

Immel, Guenther, Dipl.-Chem. Dr., 6940 Weinheim;  
Gropper, Hans, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Druschke, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 6711 Dirmstein;  
Eisentraeger, Klaus; Boettcher, Bernhard, Dipl.-Chem. Dr.;  
6700 Ludwigshafen

2523617

Unser Zeichen: O.Z. 31 344 Fre/G  
6700 Ludwigshafen, 26.5.1975

Haftkleber

Zusatz zu Patent . . . . . (Patentanmeldung P 23 29 035.9)

Das Hauptpatent . . . . . (Patentanmeldung P 23 29 035.9) betrifft die Verwendung von Mischungen aus einem Äthylencopolymerisat und einem natürlichen oder synthetischen Harz als Haftkleber wobei man ausgeht von einer Mischung aus:

- a) 80 bis 30 Gew.% eines Äthylencopolymerisats, das 25 bis 50 Gew.% Methylacrylat einpolymerisiert enthält und einen Schmelzindex zwischen 10 und 100 g/10 Min. hat und
- b) 20 bis 70 Gew.% eines klebrigmachenden Harzes.

Bei der Stammerfindung wurde davon ausgegangen, daß Mischungen aus Äthylen-Äthylacrylat-Copolymerisat bzw. einem Äthylen-Butylacrylat-Copolymerisat und einem klebrigmachenden Zusatz bekannt sind und in der Praxis zur Herstellung von Schmelzklebern verwendet werden. Diese Mischungen haben bei Raumtemperatur eine nicht klebende oder nur schwach klebende Oberfläche und können daher nicht als Haftkleber eingesetzt werden. Ein weiterer Nachteil dieser Mischungen ist die ungenügende Verträglichkeit mit klebrigmachenden Harzen.

Eine Aufgabenstellung der Stammerfindung war es mithin, Haftkleber mit hoher Wärmebeständigkeit und Kohäsion aufzuzeigen, deren Komponenten sehr gut miteinander verträglich sind und die sich bei längerer Wärmebehandlung nicht entmischen.

Gemäß der Stammerfindung wurde gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man eine Mischung aus 80 bis 30 Gew.% eines Äthylencopolymerisats, das 25 bis 50 Gew.% Methylacrylat ein-

235/75

-2-

609851/0887

ORIGINAL INSPECTED

2523617

polymerisiert enthält und einen Schmelzindex zwischen 10 und 100 g/10 Min. hat, und 20 bis 70 Gew.% eines klebrigmachenden Harzes verwendet.

Nunmehr wurde gefunden, daß mit Erfolg auch eine Mischung verwendet werden kann, in der das Äthylen-Methylacrylat-Copolymerisat einen höheren Schmelzindex aufweist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend die Verwendung eines abgewandelten Äthylen-Methylacrylat-Copolymerisats als Mischungskomponente für Haftkleber, wobei man ausgeht von einer Mischung aus

- a) 80 bis 30 Gew.% eines Äthylencopolymerisats, das 25 bis 50 Gew.% Methylacrylat einpolymerisiert enthält und einen Schmelzindex von 101 bis 550 g/10 Min. hat und
- b) 20 bis 70 Gew.% eines klebrigmachenden Harzes.

Die im Rahmen der Erfindung für die Haftkleber zu verwendenden Copolymerisate aus Äthylen und Methylacrylat werden durch Copolymerisieren von Äthylen mit Methylacrylat bei Drücken oberhalb 500 atm und Temperaturen zwischen 150 und 400°C in Gegenwart radikalischer Polymerisationsinitiatoren hergestellt. Geeignete Äthylen-Methylacrylat-Copolymerisate gemäß vorliegender Erfindung enthalten 25 bis 50 Gew.% Methylacrylat einpolymerisiert und haben einen Schmelzindex von 101 bis 550 g/10 Min. (gemessen bei einer Temperatur von 190°C und einem Auflagegewicht von 2,16 kg, gemäß ASTM D 1238/65 T).

Das genannte Äthylen-Methylacrylat-Copolymerisat wird mit klebrigmachenden Zusätzen, sogenannten Tackifiern, gemischt. Geeignete klebrigmachende Harze sind Naturharze, modifizierte Naturharze, sowie Kunstharze. Bei den klebrigmachenden Harzen handelt es sich um feste, amorphe, harte bis spröde, thermoplastische Substanzen, die bei Temperaturen zwischen 40 und 140°C erweichen und im allgemeinen ein Molgewicht bzw. mittleres Molgewicht zwischen 200 und 7 000 aufweisen.

609851/0887

2523617

Geeignete Naturharze und modifizierte Naturharze sind beispielsweise Terpenharze (auch Polyterpenharze genannt), Balsamharze, Kolophoniumharze, Kolophonium, hydriertes Kolophonium, Ester des Kolophoniums oder des hydrierten Kolophoniums, beispielsweise Glycerinester, Pentaerythritester, Äthylenglykolester, Diäthylenglykolester, Triäthylenglykolester, Propyl- oder Methylester des Kolophoniums bzw. des hydrierten Kolophoniums. Der bei der vollständigen Hydrierung des Kolophoniums entstehende Hydroabiethylalkohol kann ebenfalls in veresterter Form eingesetzt werden. Beispielsweise eignet sich als Säurekomponente Benzoesäure oder Phthalsäure. Gute klebrigmachende Harze sind auch die üblichen Terpen- und Alkylphenolharze, ferner synthetische Harze, wie Ketonharze, Kohlenwasserstoffharze wie z.B. Cumaronharze, Indenharze oder aus Erdöl gewonnene Kohlenwasserstoffharze, Styrol-Copolymerisate, die beispielsweise durch Polymerisation von Vinyltoluol und Styrol oder Isobutylen und Styrol erhalten werden. Geeignet als Klebrigmacher ist auch Polyisobutylen, das ein Molekulargewicht von 1 000 bis 50 000 (bestimmt nach Staudinger) hat.

Vorzugsweise setzt man diejenigen Harze ein, die möglichst wenig Säuregruppen enthalten und deren Säurezahl unter 100, vorzugsweise zwischen 0 und 20 liegt. Mit Vorteil kann man auch Gemische verschiedener klebrigmachender Harze, beispielsweise Gemische aus 2 bis 4 verschiedenen Harzen verwenden. Sofern man Mischungen von Harzen verwendet, die einen unterschiedlichen Erweichungspunkt haben, beispielsweise ein Gemisch aus Harzen mit Erweichungspunkt um 70°C und Harzen mit Erweichungspunkt um 120°C, so sind die erhaltenen Haftkleber in einem größeren Temperaturbereich verwendbar als ein Haftkleber, der nur ein Harz enthält.

Die Mischungen werden in üblichen Anlagen hergestellt, beispielsweise in einem Knetter, Extruder oder einem Rührbehälter. Man kann die Komponenten auch in Gegenwart eines Lösungsmittels mischen. Als Lösungsmittel eignen sich aromatische oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Methylenchlorid und Chloroform. Die Mischungen können die Zusätze enthalten, die üblicherweise Äthylencopolymerisaten zugesetzt werden,

609851/0887

2523617

beispielsweise Stabilisatoren, Alterungsschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse.

Die Mischung aus dem Äthylen-Methylacrylat-Copolymerisat und einer klebrigmachenden Substanz wird auf Träger aufgebracht, z.B. durch Extrudieren oder Walzen oder mit Hilfe von Gießmaschinen. Dazu ist es, falls über die Schmelze aufgetragen wird erforderlich, die Mischung auf Temperaturen zwischen ca. 120 und 250°C zu erwärmen. Die Mischung kann auch bei Raumtemperatur in Form einer Lösung auf einen Träger aufgetragen werden, allerdings muß dann das Lösungsmittel noch entfernt werden.

Als Träger für die beschriebenen Haftklebmassen eignen sich beispielsweise Papier, textile Gewebe aus Kunst- oder Naturfasern, Vliesstoffe, Holz, Gummi, Metall, Glas, Bitumenbeläge, bitumierte Pappen und Kunststoffplatten bzw. -folien. Die Haftklebmassen werden beispielsweise auf Papier oder Folienbahnen aus Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyäthylenglykolteterephthalat oder Polystyrol aufgebracht. Um die Haftklebmassen auf wärmeempfindliche Folien aufzutragen, bedient man sich des sogenannten Transfer-Verfahrens, d.h. die Klebmasse wird zuerst als Film auf Silikonpapier aufgebracht, der dann nach dem Erkalten auf die Folie übertragen wird. Die Schmelzviskosität der Haftklebmasse ohne Lösungsmittel beträgt bei einer Temperatur von 180°C 500 bis 50 000 m · Pa · s.

Die beschriebenen Haftklebmassen eignen sich zur Herstellung selbstklebender Materialien, beispielsweise selbstklebende Folien, selbstklebenden Etiketten, selbstklebenden Bodenbelägen, selbstklebende Wandbeläge, medizinische Pflaster und selbstklebende Antidröhnmaterialien.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

In den Beispielen werden 40 µm dicke Folien aus Polyäthylenglykolteterephthalat mit einem 25 µm (entsprechend 25 g/m<sup>2</sup>) dicken Haftkleberfilm beschichtet. Der Haftkleber kann als Schmelze oder

609851/0887

als Lösung (beispielsweise in Toluol) auf die Polyäthylenglykolterephthalat-Folie aufgebracht werden. Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, ist es erforderlich, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abzdampfen. Man steigert dabei die Temperatur der beschichteten Folie nicht über ca.  $130^{\circ}\text{C}$ . Zur Beurteilung der Klebeeigenschaften der mit dem Haftkleber beschichteten Folie bestimmt man nach einer Trocknung bei Raumtemperatur sowie nach 7-tägiger Lagerung bei einer Temperatur von  $70^{\circ}\text{C}$  die Oberflächenklebrigkeit mit Hilfe des Probe-Tack-Tests und des Schältests. Außerdem wird die Kohäsion der Klebstoffschicht mit Hilfe des Schertests ermittelt.

Für die Prüfung der Oberflächenklebrigkeit gemäß dem Probe-Tack-Test und dem Schältest wird eine mit Haftkleber beschichtete Folie in 2 cm breite Prüfstreifen geschnitten, die vor und nach der Wärmelagerung bei  $70^{\circ}\text{C}$  in einem Klimaraum bei einer Temperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% 24 Stunden gelagert werden.

Der Probe-Tack-Test wird auf einem Polyken-Probe-Tack-Tester wie er in der Special Technical Publication Nr. 360 der ASTM (1963) aufgeführt ist, unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Kontaktzeit 0,2 sec, Abzugsgeschwindigkeit 2 cm/sec, Gewicht  $20 \text{ g/cm}^2$ .

Beim Schältest werden die 2 cm breiten Prüfstreifen auf eine verchromte Platte aufgeklebt und parallel zur Klebeschicht, d.h. unter einem Winkel von  $180^{\circ}$  abgeschält und die dafür notwendige Kraft gemessen. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 300 mm/Min. Die Messung wird 24 Stunden nach der Verklebung durchgeführt.

Der Schertest wird nach der in der DT-OS 2 134 688 beschriebenen Methode durchgeführt. Die Prüfstreifen werden dabei auf ein hochglanzverchromtes Blech mit einer Fläche von 20 x 25 mm geklebt. Das beschichtete Blech wird senkrecht eingespannt. Man belastet

2523617

das Ende des Klebstreifens mit 1 000 g und ermittelt die Zeit, bis sich die Verklebung unter der konstanten Zugspannung löst. Die Messung wird bei 20 und 50°C ausgeführt.

#### Beispiel 1

Eine 40  $\mu$ m dicke Polyäthylenglykolteterephthalat-Folie wird mit einer 25  $\mu$ m dicken Schicht aus einer Mischung von 50 Teilen eines Äthylen-Methylacrylat-Copolymerisates und 50 Teilen eines hydrierten Kolophoniums beschichtet, das einen Erweichungspunkt in dem Bereich zwischen 75 und 80°C hat. Das Äthylencopolymerisat enthält 65 Gew.-% Äthylen und 35 Gew.-% Methylacrylat. Es hat einen Schmelzindex von 150 g/10 Min. Die Klebeeigenschaften der erhaltenen Haftkleberfolie sind in der Tabelle zusammengestellt.

#### Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, daß man ein Äthylen-Methylacrylat-Copolymerisat einsetzt das 60 Gew.-% Äthylen und 40 Gew.-% Methylacrylat einpolymerisiert enthält. Der Schmelzindex dieses Polymerisates beträgt 150 g/10 Min. Die Klebeeigenschaften der Haftkleberfolie sind in der Tabelle angegeben.

#### Beispiel 3

50 Teile des im Beispiel 1 angegebenen Äthylencopolymerisates werden mit 50 Teilen des Phthalsäureesters des Hydroabiethylalkohols, der einen Erweichungspunkt zwischen 60 und 70°C hat, gemischt. Die Mischung wirkt als Haftkleber und wird auf die im Beispiel 1 angegebene Folie in einer Stärke von 25  $\mu$ m aufgetragen. Man erhält eine selbstklebende Folie, deren Eigenschaften in der Tabelle angegeben sind.

609851/0887

Beispiel 4

50 Teile eines Äthylen-Methylacrylat-Copolymerisates das 37 Gew.% Methylacrylat enthält und einen Schmelzindex von 425 g/10 Min. hat werden mit 50 Teilen eines mit Glycerin veresterten Kolophoniumharzes, das einen Erweichungspunkt um 85°C hat, gemischt. Die Eigenschaften der Haftkleberfolie sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 5

60 Teile des im Beispiel 4 beschriebenen Äthylencopolymerisates werden bei einer Temperatur von ca. 190°C mit 40 Teilen eines Terpenphenolharzes gemischt, das in dem Bereich zwischen 63 und 70°C erweicht. Die Mischung wird wie im Beispiel 1 angegeben, auf eine Folie aus Polyäthylenglykolteterephthalat in einer Stärke von 25  $\mu$ m aufgetragen. Man erhält eine selbstklebende Folie, deren Eigenschaften in der Tabelle angegeben sind.

Beispiel 6

50 Teile des in Beispiel 4 beschriebenen Äthylen-Methylacrylat-Copolymerisates werden bei einer Temperatur von ca. 190°C mit 50 Teilen eines Isobutylen/Styrol-Harzes, das einen Erweichungspunkt von ca. 50°C hat, gemischt. Die in Beispiel 1 angegebene Folie wird mit der so hergestellten Mischung beschichtet. Die Dicke des Überzuges beträgt 25  $\mu$ m. Die Eigenschaften der erhaltenen Haftkleberfolie sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 7

70 Teile eines Äthylen-Methylacrylat-Copolymerisates, das 32 Gew.% Methylacrylat enthält und einen Schmelzindex von 425 g/10 Min. hat werden mit 30 Teilen eines Pentaerythritesters oder Kolo-



2523617

phonium gemischt. Das klebrigmachende Harz erweicht im Bereich zwischen 102 und 110°C. Die nach Beispiel 1 hergestellte Haftkleberfolie zeigt in der Tabelle angegebenen Klebeeigenschaften.

Beispiel 8

80 Teile eines Copolymerisates nach Beispiel 7 werden mit 20 Teilen eines mit Glycerin veresterten Kolophoniums, das einen Erweichungspunkt um 85°C hat, gemischt. Die Klebeeigenschaften der Haftkleberfolie zeigt die Tabelle.

609851/0887

-9- O.Z. 31 344

T a b e l l e

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Schallfestigkeit nach 24 h	1 130	750	1 200	1 400	1 020	710	1 580 <sup>1)</sup>	980
nach 7 Tg. 70°C	1 240	830	1 200	1 430	1 070	730	1 600 <sup>1)</sup>	1 000
Probe Tack								
sofort	850	650	830	950	450	500	900	600
nach 7 Tg. 70°C	620	470	740	900	430	490	950	620
Scherfestigkeit bei 20°C								
nach 24 h	> 3 Tage	> 3 Tage	> 3 Tage	> 3 Tage	> 3 Tage	> 3 Tage	44 h	> 3 Tage
nach 7 Tg. 70°C	> 3 Tage	> 3 Tage	> 3 Tage	> 3 Tage	> 3 Tage	> 3 Tage	50 h	> 3 Tage
Scherfestigkeit bei 50°C								
nach 24 h	45'	55'	37'	36'	25'	28'	15'	16'
nach 7 Tg. 70°C	60'	65'	45'	38'	30'	30'	18'	17'

1) Kohäsionsbruch

2523617

-10-

609851/0887

Patentanspruch

Verwendung einer Mischung aus

- a) 80 bis 30 Gew. % eines Äthylencopolymerisates, das 25 bis 50 Gew. % Methylacrylat einpolymerisiert enthält und einem Schmelzindex zwischen 101 und 550 g/10 Min. hat und
  - b) 20 bis 70 Gew. % eines klebrigmachenden Harzes
- als Haftkleber.

BASF Aktiengesellschaft

fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)